THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

K-2006

: Hiromitsu Seto et al

Title

: GLASS COMPOSITION

Serial No.

: 09/964,506

Filed

: September 28, 2001

Group Art Unit :

Examiner

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks Washington, D. C. 20231

October 25, 2001

#### SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

Submitted herewith are certified copies of Japanese Patent Applications No. 2000-304017 filed on October 3, 2000 and No. 2001-241950 filed on August 9, 2001.

Priorities of the above applications are claimed under 35 USC RECEIVEL OCT 3 0 2007 119.

KANESAKA AND TAKEUCHI

Manabu Kanesaka Req. No. 31,467

Agent for Applicants

1423 Powhatan Street Alexandria, Virginia 22314 (703) 519-9785



# 本 国 特 許 庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年10月 3日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-304017

出 願 人 Applicant(s):

日本板硝子株式会社

RECEIVED

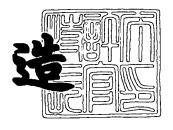
OCT 3 O 2001

TC 1700

2001年10月 3日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

2000P361

【あて先】

特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝

子株式会社内

【氏名】

藤原 浩輔

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝

子株式会社内

【氏名】

瀬戸 啓充

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝

子株式会社内

【氏名】

吉井 成和

【特許出願人】

【識別番号】

000004008

【氏名又は名称】

日本板硝子株式会社

【代表者】

出原 洋三

【代理人】

【識別番号】

100069084

【弁理士】

【氏名又は名称】

大野 精市

【電話番号】

03-5443-9514

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

012298

【納付金額】

21,000円

1

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書

# 特2000-304017

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9706787

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 強化用ガラス組成物

# 【特許請求の範囲】

# 【請求項1】

基礎ガラス組成が重量%で表して、

- 65%以上74%未満のSiO<sub>2</sub>、
- $0 \sim 5 \% \sigma B_2 O_3$
- 0.  $1 \sim 2$ . 5 % OA 1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 0%以上2%未満のMgO、
- $5\sim15\%$  ocao.
- $0 \sim 10 \% \text{ oS r O}$
- $0 \sim 10 \% OB aO$
- 10%より多く15%以下のMgO+CaO+SrO+BaO、
- $0 \sim 5 \% \sigma Li_{2}O$
- $10 \sim 18\% ONa_{2}O$ .
- $0 \sim 5 \% \sigma K_2 O$ .
- $10\sim20\%0$  L  $i_{2}O+N$   $a_{2}O+K_{2}O$ ,
- $0 \sim 0$ .  $40\% OT iO_2$
- からなることを特徴とする強化用ガラス組成物。

#### 【請求項2】

重量%で表して、

- $65 \sim 70\% oSiO_2$
- 0%以上2%未満のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、
- 10%より多く12%未満のMgO+CaO+SrO+BaO
- からなることを特徴とする請求項1に記載の強化用ガラス組成物。

## 【請求項3】

着色成分として、重量%で表して、

- 0.40~0.65%の $Fe_2O_3$ に換算した全酸化鉄( $T-Fe_2O_3$ )、
- 0.01%以上0.20%未満のTiO<sub>2</sub>、

0. 1~2. 0%のCeO<sub>2</sub>を含み、

 $Fe_2O_3$ に換算したFeOの割合が $T-Fe_2O_3$ の20~60%であり、

3. 5~5. 0 mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、全太陽光エネルギー透過率が55%以下、かつISOに規定される紫外線透過率が15%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の強化用ガラス組成物。

#### 【請求項4】

前記 $CeO_2$ 量が1.4%より多いことを特徴とする請求項3に記載の強化用ガラス組成物。

## 【請求項5】

着色成分として重量%で表して、

- 0.65%より多く0.90%以下のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、
- 0. 01~0. 40%OTiO2
- 1. 4%より多く2. 0%以下のCeO<sub>2</sub>を含み、

 $Fe_2O_3$ に換算したFeOo割合が $T-Fe_2O_3$ の20~60%であり、

1.8~4.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、全太陽光エネルギー透過率が55%以下、かつISOに規定される紫外線透過率が15%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の強化用ガラス組成物。

#### 【請求項6】

 $50\sim350$  Cにおける平均線膨張係数とヤング率との積が $0.70\sim0.9$  OMP a / Cであることを特徴とする請求項 $1\sim5$  のいずれかに記載の強化用ガラス組成物。

#### 【請求項7】

 $50\sim350$   $\mathbb{C}$  における平均線膨張係数が $80\sim110\times10^{-7}/\mathbb{C}$  であることを特徴とする請求項 $1\sim6$  のいずれかに記載の強化用ガラス組成物。

#### 【請求項8】

 $50\sim350$   $\mathbb{C}$  における平均線膨張係数が $80\sim102\times10^{-7}$ / $\mathbb{C}$ であることを特徴とする請求項7 に記載の強化用ガラス組成物。

## 【請求項9】

室温で測定される密度が 2.  $47g/cm^3$ より大きく 2.  $65g/cm^3$ 以下であることを特徴とする請求項  $1\sim8$ のいずれかに記載の強化用ガラス組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、強化性に優れ、かつ高い紫外線吸収能と高い可視光透過率を持つガラス組成物に関する。

[0002]

# 【従来の技術】

ガラスの破壊は特殊な場合を除き表面から始まり、外力によってガラス表面に現れる引張応力がガラスの引張応力を超えることで生じる。ガラスの引張応力に対する耐久性は、実際にはガラス表面に存在するGrifffith flowと呼ばれる微小傷によって決定されるため、実用的には、ガラス表面に圧縮応力層を設けることで外力による引張応力を緩和し、亀裂の進展を妨げ、破壊を防ぐことでガラスの強度を高める方法が有効とされている。ガラス表面に圧縮応力を設ける方法として、化学強化と物理強化が知られている。

[0003]

このうち物理強化の基本原理は、高温のガラスを急冷し、常温になった状態でガラスの厚さ方向に残留応力を発生させ、表面に圧縮応力層を形成するものである。最も広く実用化されているのは、空気によって冷却する風冷強化法である。

[0004]

風冷強化は、ガラスを軟化点付近の温度まで加熱し、而る後ガラスの表面を、 加圧した空気流によって急冷してやることで、ガラス表面に圧縮応力層を、内部 に引張応力層を形成させてガラスの強度を向上させるものである。

[0005]

風冷強化におけるガラス板の表面残留応力は、冷却中の表面と内部の温度差に 依存することが知られている。最も簡単な近似として高温状態のガラスの急冷を 考える場合、ガラスからの放熱量Qを一定と仮定すると、ガラス表面と内部の最

# 大温度差 (Δθ) maxは

 $(\Delta \theta)$  max = t Q / 8 k

と近似される。ここで、tはガラス厚さ [m]、Qは放熱量  $[W/m^2]$ 、kは 熱伝導率  $[W/m \cdot K]$  である。歪緩和の時間が十分小さく、かつ冷却段階で温度勾配の変化が生じないと仮定すれば、室温でのガラス表面の圧縮応力をF、平均線膨張係数を $\alpha$ 、ヤング率をE、ポアソン比を $\sigma$ とすると、圧縮応力Fは、

 $F = \alpha \cdot E / (1 - \sigma) \cdot 2 / 3 \cdot (\Delta \theta)$  max

と表される。 α および E の値を大きくすることで、より高い圧縮応力 F を得ることが可能であることがわかる。

[0006]

従来自動車用窓に用いられているフロート板ガラスの厚さは、主に3.5~4.8 mmであった。近年、自動車用の軽量化による燃費向上のため、窓ガラスにも薄板化の要請が強い。面積が同じであれば板厚が薄くなるほどガラス板の熱容量は小さくなり、(Δθ) maxが小さくなるため、圧縮応力Fが小さくなる。つまり、十分な強化が入りにくくなる。この強化の入りにくさを補うために幾つかのガラス板が提案されてきた。

[0007]

例えば、特公平6-53592号公報に記載された強化ガラスの製造方法は、 重量%表示で実質的に

63~75% ØSiO2

1.  $5 \sim 7 \% OA1_2O_3$ 

 $0 \sim 6 \% \sigma T i O_2$ 

 $3 \sim 7 \% o A 1_2 O_3 + T i O_2$ 

 $0 \sim 10 \% \text{ oM g O}$ 

 $5\sim15\%$  OCaO,

 $6 \sim 20 \% OMgO + CaO$ 

 $8 \sim 1.8 \% \text{ oN a}_{2}\text{ O}$ 

 $0 \sim 5 \% o K<sub>2</sub>O$ 

 $10 \sim 20\% ONa_2O + K_2O$ .

から成り、該ガラスの液相温度が1150℃以下である強化ガラスの製造方法である。

[0008]

特公平4-60059号公報に記載された易強化ガラス組成物は、重量%で表示して

68~71% $\sigma$ SiO<sub>2</sub>.

1.  $6 \sim 3$ .  $0 \% OA1_2O_3$ .

2.  $0 \sim 4$ . 0 % OMgO.

8.  $5 \sim 11$ . 0% $\sigma$ CaO.

12. 5~16. 0%ONa2O.

0.  $9 \sim 3$ .  $0 \% \sigma K_2 O$ .

これらの成分の総和が97%以上であって、かつ

70.  $0 \sim 73$ .  $0\%0 \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

12.  $0 \sim 15$ . 0%OMgO+CaO.

13.  $5 \sim 17$ .  $0\% ONa_2O + K_2O$ 

から成り、しかも $10^9$ ポイズになる粘性温度が $650\sim685$  C ならびに $10^1$  2ポイズになる粘性温度が $555\sim585$  C であり、かつ両者の温度差が $96\sim103$  C になることを特徴とする易強化ガラス組成物である。

[0009]

特表平8-500811号公報に記載された透明板ガラス製造用のガラス組成物は、次に示す成分を記載の範囲で含み、

SiO<sub>2</sub> 69~75重量%、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~3重量%、

CaO 2~10重量%、

MgO 0~2重量%、

Na<sub>2</sub>O 9~17重量%、

K<sub>2</sub>O 0~8重量%、

 $Fe_2O_3$  0.2 $\sim$ 1.5重量%、

これらの組成物はさらに、フッ素、および亜鉛、ジルコニウム、セリウム、チタ

#### 特2000-304017

ンの酸化物、4重量%未満の酸化バリウム、および合計で10%以下の残りのアルカリ土類酸化物を含むことができるガラス組成物である。

[0010]

また、近年自動車の室内内装材の高級化に伴う内装材の劣化防止の要請や冷房 負荷低減の観点から、自動車用窓ガラスとして紫外線赤外線吸収能を付与した緑 色系色調を有するガラスが提案されている。

[0011]

例えば、紫外線透過率を約38%以下、かつ全太陽光エネルギー透過率を約46%以下に制限し、さらに自動車内からの視野確保のため少なくとも70%の可視光透過率を有したものが知られている(特開平3-187946号公報)。このような緑色系自動車用ガラスの色調としては青味を帯びた緑色が好まれる傾向にある。

[0012]

全太陽光エネルギー透過率を減ずるには、ガラス中に導入された酸化鉄のうち酸化第一鉄(FeO)の絶対量を増加させればよいことが知られており、過去に 提案された赤外線吸収ガラスの殆どはこの方法を採用している。

[0013]

【発明が解決しようとする課題】

特公平6-53592号公報に記載された強化ガラスの製造方法では、 $A1_2$ O $_3$ が多く、また $A1_2$ O $_3$ + $TiO_2$ で見れば3%以上必要とする。着色の少ないクリアなガラスを得るためには、 $TiO_2$ の添加を避け多量の $A1_2$ O $_3$ を添加する必要があり、非常に溶解しにくい組成になるという不具合がある。また、実施例中では3mm厚みのガラスの強化例が示されているが、強化条件を向上させているにも関わらず、表面圧縮応力値で見れば不十分である。

[0014]

特公平4-60059 号公報に記載された易強化ガラス組成物では、粘性温度を調節することで易強化ガラスを得るものだが、 $10^9$ ポイズと $10^{12}$ ポイズの温度差として許容される範囲は僅かに7 ℃と非常に狭く、従って許容される組成範囲が非常に狭いため、生産が困難になると言う不具合があった。

## 特2000-304017

[0015]

特表平8-500811号公報に記載された透明板ガラス製造用のガラス組成物では、透過性を得るためにアルカリ土類酸化物を合計で10%以下に制限しているが、粘度を維持するためにはアルカリ酸化物を増やさなければならず、耐久性が低下する。また、特に3.1mm以下の厚さの板ガラスを強化するとき、十分な圧縮応力値を得ることができない。

[0016]

本発明は上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものであって、5 mm以下、より好ましくは3.1 mm以下の厚さを有する板ガラスで、実質的な強化プロセスの能力増強を要することなく、十分な表面圧縮応力値を持つガラス組成物を提供することを目的とする。さらに、強化性に優れ、かつ高い紫外線吸収能と高い可視光透過率を持つガラス組成物を提供することを目的とする。

[0017]

【課題を解決するための手段】

本発明の強化用ガラス組成物は、基礎ガラス組成が重量%で表して、

- 65%以上74%未満のSiO<sub>2</sub>、
- 0~5%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、
- 0.  $1 \sim 2$ .  $5 \% OA 1 2O_3$ .
- 0%以上2%未満のMgO、
- $5\sim15\%$  OCaO.
- $0 \sim 10 \% \sigma S r O$
- $0 \sim 10 \% OB aO$
- 10%より多く15%以下のMgO+CaO+SrO+BaO、
- $0 \sim 5 \% O L i_{2}O$
- $10 \sim 18\% oNa_{2}O$
- $0 \sim 5 \% O K_2 O$
- $10 \sim 20 \% O L i_{2}O + N a_{2}O + K_{2}O$
- 0~0. 40%OTiO,

からなることを特徴とする強化用ガラス組成物である。

[0018]

前記強化用ガラス組成物は、重量%で表して、

- $65\sim70\%$  osiO<sub>2</sub>
- 0%以上2%未満のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、
- 10%より多く12%未満のMgO+CaO+SrO+BaOからなることが好ましい。

[0019]

前記強化用ガラス組成物が、比較的厚みのある緑色系色調を有するガラスである場合は、着色成分は重量%で表して、

- 0. 40~0. 65%のFe $_2$ O $_3$ に換算した全酸化鉄(T-Fe $_2$ O $_3$ )、
- 0.01%以上0.20%未満のTiO<sub>2</sub>、
- 0. 1~2. 0%のCeO<sub>2</sub>を含み、

 $Fe_2O_3$ に換算したFeOの割合が $T-Fe_2O_3$ の20~60%であり、

3.5~5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、全太陽光エネルギー透過率が55%以下、かつIS Oに規定される紫外線透過率が15%以下であることが好ましい。

[0020]

前記CeO2量は1.4%より多いことが好ましい。

[0021]

前記強化用ガラス組成物が、比較的厚みが薄い緑色系色調を有するガラスである場合は、着色成分は重量%で表して、

- 0.65%より多く0.90%以下のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、
- 0. 01~0. 40% oTiO<sub>2</sub>.
- 4%より多く2.0%以下のCeO<sub>2</sub>を含み、

 $Fe_2O_3$ に換算したFeOの割合が $T-Fe_2O_3$ の20~60%であり、

1. 8~4. 0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、全太陽光エネルギー透過率が55%以下、かつIS Oに規定される紫外線透過率が15%以下であることが好ましい。

[0022]

前記強化用ガラス組成物の $50\sim350$   $\mathbb{C}$  における平均線膨張係数とヤング率との積(以下、熱応力係数とする)が $0.70\sim0.90$  MP a  $\mathbb{C}$  であることが好ましい。

[0023]

また、前記強化用ガラス組成物の $50\sim350$  Cにおける平均線膨張係数が $80\sim110\times10^{-7}/\mathbb{C}$ であることが好ましく、 $80\sim102\times10^{-7}/\mathbb{C}$ であることがさらに好ましい。

[0024]

また、前記強化用ガラス組成物は、室温で測定される密度が 2. 47 g/cm  $^3$ より大きく 2.  $65 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましい。

[0025]

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施形態を説明する。

[0026]

まず、本発明の強化用ガラス組成物組成の限定理由について説明する。ただし 、以下の組成は重量%で表示したものである。

[0027]

 $SiO_2$ はガラスの骨格を形成する主成分である。 $SiO_2$ が65%未満ではガラスの耐久性が低下し、74%を越えるとガラスの溶解が困難になる。好ましくは65~70%の範囲である。

[0028]

 $B_2O_3$ はガラスの耐久性向上のため、あるいは溶解助剤としても使用される成分であるが、紫外線の吸収を強める働きもある。5%を越えると紫外域の透過率の低下が可視域まで及ぶようになり、色調が黄色味を帯び易くなると共に、 $B_2O_3$ の揮発等による成形時の不都合が生じるので5%を上限とする。好ましくは $0\sim2\%$ 未満の範囲である。

[0029]

A 1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスの耐久性を向上させる成分であるが、 0. 1%未満では失透 温度が上昇し、多すぎるとガラスの溶解が困難になり易い。また、平均線膨張係 数を低下させて強化性を損なうため、2.5%以下であることが好ましい。

[0030]

MgO、CaO、SrO、BaOはガラスの耐久性を向上させるとともに、成形時の失透温度、粘度を調整するのに用いられる。本発明においては、MgOを2%未満とし、これらのアルカリ土類酸化物の合計を10%より多くすることで、熱応力係数をより増大させ、強化性を向上させることができる。

[0031]

MgOが2%以上では十分な熱応力係数を得にくくなるばかりでなく、失透温度が上昇する。CaOが5%未満または15%を越えると失透温度が上昇する。SrO、BaOはMgOとCaOの合計量に対し、置換する形でガラス中に導入するが、SrOとBaOはMgOとCaOに比して原料が高価であるため、10%を越えるのは好ましくない。

[0032]

また、アルカリ土類酸化物の合計が10%以下では十分な熱応力係数が得にくくなる他に、成形時の失透温度や粘度を維持するためにはアルカリ酸化物を添加しなければならないため、ガラスの耐久性が低下する。15%を越えると失透温度が上昇し、密度が大きくなるので、ガラスの製造上好ましくない。より好ましくは12%未満である。

[0033]

Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oはガラスの溶解促進剤として用いられる。また、ガラスの耐久性を低下させない範囲で少量増加させ、熱応力係数を増大させることができる。Na<sub>2</sub>Oが10%未満あるいはLi<sub>2</sub>O,Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oの合計が10%未満では溶解促進効果が乏しく、Na<sub>2</sub>Oが18%を越えるか、またはLi<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oの合計が20%を越えるとガラスの耐久性が低下する。Li<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>OはNa<sub>2</sub>Oに比して原料が高価であるため、5%を越えるのは好ましくない。

[0034]

酸化鉄は、ガラス中では  $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$ と  $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$ は  $\mathrm{Ce}_2\mathrm{O}_3$ は  $\mathrm{Ce}_2\mathrm{O}_3$ と  $\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_2$ と共に紫外線吸収能を高める成分であり、  $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$ は  $\mathrm{Ce}_3\mathrm{O}_3$ 

める成分である。 $Fe_2O_3$ に換算した全酸化鉄(以下、 $T-Fe_2O_3$ )が、 $0.40\sim0.90$ %の範囲にある場合には、所望の全太陽光エネルギー吸収能を得るためには、 $FeO/T-Fe_2O_3$ の比(以下、FeO比)は、 $0.20\sim0.60$ の範囲にあることが好ましい。この場合のFeOの量は、 $Fe_2O_3$ に換算した数値を用いる。

[0035]

このような $T-Fe_2O_3$ 量およびFeO比において、 $CeO_2$ が0.1%未満では紫外線吸収の効果は小さく、2.0%を越えると可視光線の短波長側の吸収が大きくなりすぎ、ガラスが黄色味を帯びるため、本発明における所望の光学特性が得られなくなる。

[0036]

TiO<sub>2</sub>はガラスの失透温度を下げ、本発明の目的とする光学特性を損なわない範囲で紫外線吸収能を高めるために少量加えることができる。量が多くなるとガラスが黄色味を帯び易くなるので、その上限量は 0.40%とする。

[0037]

ガラス組成物が3.5~5.0 mmのいずれかの厚みにおいて、所望の光学特性を得るためには、 $T-Fe_2O_3$ 量は0.40~0.65%、 $TiO_2$ は0.0 1以上~0.20%未満、 $CeO_2$ は0.1~2.0%、FeO比は0.20~0.60の範囲にあることが好ましい。 $CeO_2$ は1.4%より多いことがより好ましい。

[0038]

ガラス組成物が1.  $8\sim4$ . 0 mmのいずれかの厚みにおいて、所望の光学特性を得るためには、 $T-Fe_2O_3$ 量は0. 65%より多く0. 90%以下、 $TiO_2$ は0.  $01\sim0$ . 40%、 $CeO_2$ は1. 4%より多く2. 0%以下、FeO比は0.  $20\sim0$ . 60の範囲にあることが好ましい。

[0039]

本発明の強化用ガラス組成物物性の限定理由について説明する。

[0040]

平均線膨張係数とヤング率の積である熱応力係数は、その値が大きいほどガラ

スの風冷強化性を向上させることができる。1.8~5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、熱応力係数が0.70MPa/℃以上では、従来の自動車用ガラスとして用いられてきたガラスの表面圧縮応力を維持することが可能である。しかし、高い熱応力係数を得ようとするとき、製造上好ましい平均線膨張率には上限があるので、結果として高いヤング率を必要とすることになるが、このようなガラスは現実的ではない。よって、熱応力係数の上限値は0.90MPa/℃以下であることが好ましい。

## [0041]

平均線膨張係数が $110\times10^{-7}$ / $\mathbb{C}$ を越えることは、ガラスの製造上好ましくない。すなわち、平均線膨張係数が高すぎると、板状に成形したガラスを室温まで冷却する際の温度コントロールが難しくなる。上記の熱応力係数を得るためには、平均線膨張係数は $80\times10^{-7}$ / $\mathbb{C}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $80\sim102\times10^{-7}$ / $\mathbb{C}$ の範囲である。

#### [0042]

密度に関しても、従来のガラスとその値が大きく異なると、ガラス溶融窯の素地替えに多くの日数を要するため好ましくない。よって、 $2.47 \,\mathrm{g/c\,m^3}$ より大きく $2.65 \,\mathrm{g/c\,m^3}$ 以下の範囲が好ましく、 $2.60 \,\mathrm{g/c\,m^3}$ 以下がさらに好ましい。

## [0043]

#### 【実施例】

以下、本発明について表を参照しながら詳細に説明する。

#### [0044]

表  $1\sim5$  は本発明の実施例、表 6 は比較例である。表  $1\sim6$  において、 $\alpha$  は 5  $0\sim3$  5 0  $\mathbb{C}$  の平均線膨張係数を、E はヤング率を、 $\alpha$  · E は熱応力係数を、 $\alpha$  はガラスの厚さを、 $\alpha$  ·  $\alpha$ 

#### [0045]

ガラスの製造にあたっては、珪砂、硼酸、苦灰石、石灰石、炭酸ストロンチウ

ム、炭酸バリウム、ソーダ灰、芒硝、炭酸カリウム、炭酸リチウム、カーボン、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウムをを表に示す割合になるように調合、混合したバッチを電気炉中で1450℃に加熱、溶融し、その後ステンレス板上にガラス素地を流し出し、室温まで徐冷した。これらは、各物性を測定するために適当な大きさに成形、研磨した。

[0046]

ガラス試料を円柱状に成形し、熱膨張計により得られた熱膨張曲線より50~350℃の平均線膨張係数 α を求めた。

[0047]

シングアラウンド法により得られたガラス中を伝播する縦波速度 $v_l$ と横波速度 $v_t$ 、アルキメデス法により測定したガラスの密度 $\rho$ から、剛性率Gと体積弾性率Kを求め、GとKからヤング率Eを求めた。G、KおよびEを求める式は以下のとおりである。

$$G = \rho v_t^2$$
 $K = \rho (v_1^2 - 4/3 \cdot v_t^2)$ 
 $E = 9 KG/(G + 3 K)$ 

[0048]

厚さ1.8~5.0mmのガラス試料を、標準の光源Aを用いて、2°視野によってYA、TG、Tuvを測定した。

[0049]

【表1】

実施例1     実施例2     実施例3     実施例4       SiO2     65.0     73.2     71.7     68.2       B2O3      1.5     5.0       Al2O3     2.4     1.4     1.4     1.4       MgO     0.4     1.7     1.7     1.7       CaO     13.7     9.2     9.2     9.2       SrO           BaO           Li2O           Na2O     15.8     11.8     11.8     11.8       K2O     0.3     0.3     0.3     0.3       T-Fe2O3     0.63     0.63     0.63     0.63       FeO     0.15     0.18     0.19     0.17       TiO2     0.13     0.13     0.13     0.13       CeO2     1.57     1.59     1.59     1.59					·
B2Os        1.5       5.0         A12Os       2.4       1.4       1.4       1.4         MgO       0.4       1.7       1.7       1.7         CaO       13.7       9.2       9.2       9.2         SrO             BaO             Li2O             Na2O       15.8       11.8       11.8       11.8       11.8         K2O       0.3       0.3       0.3       0.3         T-Fe2Os       0.63       0.63       0.63       0.63         FeO       0.15       0.18       0.19       0.17         TiO2       0.13       0.13       0.13       0.13         CeO2       1.57       1.59       1.59       1.59	·	実施例1	実施例 2	実施例3	実施例4
Al2Os       2.4       1.4       1.4       1.4       1.4         MgO       0.4       1.7       1.7       1.7         CaO       13.7       9.2       9.2       9.2         SrO             BaO             Li2O             Na2O       15.8       11.8       11.8       11.8         K2O       0.3       0.3       0.3       0.3         T-Fe2Os       0.63       0.63       0.63       0.63         FeO       0.15       0.18       0.19       0.17         TiO2       0.13       0.13       0.13       0.13         CeO2       1.57       1.59       1.59       1.59	SiO <sub>2</sub>	65.0	73.2	71.7	68.2
MgO       0.4       1.7       1.7       1.7         CaO       13.7       9.2       9.2       9.2         SrO             BaO             Li2O             Na2O       15.8       11.8       11.8       11.8         K2O       0.3       0.3       0.3       0.3         T-Fe2Os       0.63       0.63       0.63       0.63         FeO       0.15       0.18       0.19       0.17         TiO2       0.13       0.13       0.13       0.13         CeO2       1.57       1.59       1.59       1.59	B 2O 3			1. 5	5.0
CaO       13.7       9.2       9.2       9.2         SrO             BaO             Li2O             Na2O       15.8       11.8       11.8       11.8         K2O       0.3       0.3       0.3       0.3         T-Fe2Os       0.63       0.63       0.63       0.63         FeO       0.15       0.18       0.19       0.17         TiO2       0.13       0.13       0.13       0.13         CeO2       1.57       1.59       1.59       1.59	A 1 2 O 3	2.4	1.4	1.4	1.4
SrO	М g О	0.4	1.7	1. 7	1. 7
BaO	СаО	13.7	9. 2	9. 2	9. 2
Li2O              Na2O       15.8       11.8       11.8       11.8       11.8         K2O       0.3       0.3       0.3       0.3         T-Fe2Os       0.63       0.63       0.63       0.63         FeO       0.15       0.18       0.19       0.17         TiO2       0.13       0.13       0.13       0.13         CeO2       1.57       1.59       1.59       1.59	SrO				
Na <sub>2</sub> O       15.8       11.8       11.8       11.8         K <sub>2</sub> O       0.3       0.3       0.3       0.3         T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.63       0.63       0.63       0.63         FeO       0.15       0.18       0.19       0.17         TiO <sub>2</sub> 0.13       0.13       0.13       0.13         CeO <sub>2</sub> 1.57       1.59       1.59       1.59	ВаО				
K2O       0.3       0.3       0.3       0.3         T-Fe2O3       0.63       0.63       0.63       0.63         FeO       0.15       0.18       0.19       0.17         TiO2       0.13       0.13       0.13       0.13         CeO2       1.57       1.59       1.59       1.59	L i 20				
T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.63       0.63       0.63       0.63         FeO       0.15       0.18       0.19       0.17         TiO <sub>2</sub> 0.13       0.13       0.13       0.13         CeO <sub>2</sub> 1.57       1.59       1.59       1.59	N a 2O	15.8	11.8	11.8	11.8
FeO       0.15       0.18       0.19       0.17         TiO2       0.13       0.13       0.13       0.13         CeO2       1.57       1.59       1.59       1.59	K 2 O	0.3	0.3	0.3	0.3
TiO2     0.13     0.13     0.13     0.13       CeO2     1.57     1.59     1.59	T - F e 2 O 3	0.63	0.63	0.63	0.63
C e O <sub>2</sub> 1.57 1.59 1.59	F e O	0.15	0.18	0.19	0.17
	T i O <sub>2</sub>	0.13	0.13	0.13	0.13
	C e O 2	1.57	1.59	1.59	1. 59
FeOR 0.26 0.32 0.34 0.30	FeO比	0.26	0.32	0.34	0.30
α [×10 <sup>-7</sup> /°C] 107 84 85 85	α [×10 <sup>-7</sup> /°C]	1 0 7	8 4	8 5	8 5
ρ [g/c m³] 2.57 2.51 2.51 2.49	ρ [g/cm³]	2.57	2.51	2.51	2.49
$\alpha \cdot E [MPa/C]$ 0.81 0.61 0.62	α·E [MPa/C]	0.81	0 6 1	0.61	0.62
d [mm] 3.5 3.5 3.5	d [mm]	3.5	3.5	3. 5	3. 5
YA [%] 78.2 79.3 78.7 78.1	YA[%]	78.2	79.3	78.7	78.1
TG [%] 55.0 54.4 54.1 54.5	TG [%]	5 5. 0	54.4	54.1	54.5
Tuv [%] 8.7 12.5 11.9 10.0	Tuv [%]	8. 7	12.5	11.9	10.0

[0050]

【表2】

	実施例 5	実施例 6	実施例7	実施例8
S i O 2	66.4	65.6	69.5	6 6 8
BzOs			, — — — ,	
A 1 2 O 3	2.4	2.4	2. 5	2.4
MgO	1.5	1.5	1.6	1.6
CaO	7.5	7.4	10.1	9.7
SrO	4. 2	,		
ВаО		4. 9	<del></del>	
L i 2O	— — —, —	<del>-</del>	2.5	<u>-</u> -
N a 2O	i 5. 5	15.7	11.1.	13.2
K 2 O	0.3	0.3	0.3	4.1
T - F e 2 O 3	0.62	0.61	0.64	0.62
FeO	0.19	0.19	0.18	0.21
TiO <sub>2</sub>	0.13	0.13	0.13	0.13
C e O 2	1.55	1. 53	1.62	1.56
FeO比	0.34	0.42	0.35	0.38
α [×10⁻¹/℃]	1 0 1	102	9 7	102
ρ [g/cm³]	2.62	2.65	2.57	2.58
α·E [MPa/℃]	0.73	0.74	0.73	0.74
d [mm]	3.5	3. 5	3.5	3.5
YA [%]	79.1	80.5	79.0	78.4
TG [%]	54.4	55.2	54.7	51.7
Tuv [%]	10.2	10.6	8.8	11.7

[0051]



# 【表3】

		- 00		
	実施例 9	実施例10	実施例11	実施例12
S i O <sub>2</sub>	67.9	67.9	67.5	67.5
B 2O 3				_ <del></del>
A 1 2 O 3	2.4	2.4	2.4	2.4
MgO	1. 5	1.5	1.4	1.4
CaO	9. 2	9. 2	9. 1	9.1
SrO				
ВаО				
Li <sub>2</sub> O				
N a 2O	16.9	16.9	16.8	16.8
K 2 O	0.3	0.3	0.3	0.3
T-F e 2O 3	0.62	0.62	0.78	0.78
FeO	0.20	0.20	0.24	0.24
T i O 2	0.15	0.15	0.29	0.29
C e O 2	1.16	1.16	1.44	1.44
FeO比	0.36	0.36	0.34	0.34
α [×10-'/℃]	104	104	104	1 0 3
ρ [g/cm³]	2.56	2.55	2.55	2.55
α·E [MPa/C]	0.77	0.77	0.77	0.76
d [mm]	3. 9	4. 8	2.6	3.5
YA [%]	76.4	71.9	74.9	71.8
TG [%]	50.2	42.7	46.8	41.9
Tuv [%]	1 1 . 3	8.4	11 1	9.0

[0052]

【表4】

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
S i O <sub>2</sub>	69.0	69.0	68.8	68.8
B 2 O 3				
A 1 20 3	2.4	2.4	2.4	2.4
MgO	1.6	1.6	1. 6	1.6
CaO	9. 2	9. 2	9. 2	9. 2
SrO				
ВаО				
L i 2O				
Na <sub>2</sub> O	15.2	15.2	15.1	15.1
K.20	0.7	0.7	0.7	0.7
T-F e 2O s	0.62	0.62	0.62	0.62
FeO	0.20	0.20	0.20	0.20
T i O 2	0.15	0.15	0.10	0.10
C e O 2	1.16	1.16	1.41	1.41
FeO比	0.36	0.36	0.36	0.36
α [×10-7/℃]	. 9 8	9 9	9 9	9 9
ρ [g/cm³]	2.55	2.54	2.55	.2.54
α·E [MPa/℃]	0.73	0.74	0.73	0.74
d [mm]	3. 9	4.8	3. 9	4.8
YA [%]	74.8	71.1	75.1	7 1. 8
TG [%]	46.0	40.4	47.4	42.3
Tuv [%]	12.1	9.5	10.6	8.3

[0053]

【表5】

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
SiO2	68.8	68.6	68.6	.68.4
B 2 O 3				
A 1 20 s	2.4	2.4	2.4	2.4
MgO	1.6	. 1. 6	1. 6	1.6
CaO	9. 2	9.1	9. 1	9. 1
SrO			- <del>-</del>	
ВаО				
L i 2O		<del>-</del>		
· Na <sub>2</sub> O	15.1	15.1	15.1	15.1
K 2O	0.7	0.7	0.7	0.7
T-F e 2O s	0.67	0.78	0.78	0.88
FeO	0.23	0.25	0.25	0.31
TiO2	0.10	0.29	0.29	0.29
CeO2	1.41	1.44	1.44	1.60
FeO比	0.38	0.36	0.36	0.39
α [×10 <sup>-7</sup> /℃]	98	9 9	9 9	9 8
ρ [g/cm³]	2.55	2.55	2.55	2.55
α·E [MPa/℃]	0.74	0.74	0.74	0.74
d [mm]	3.5	2.6	3.5	1. 8
YA [%]	73.9	76.3	71.7	78.2
TG [%]	45.9	501	42.4	54.8
Tuv [%]	11.8	11.7	8.5	14.8

[0054]

【表6】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
SiO <sub>2</sub>	64.3	74.0	65.1	65.0
B 2 O 3	<del></del>			
A 1 2 O 3	1.4	1.4	1.4	2.4
MgO	1. 7	3.4	0.7	1.6
CaO	10.6	6.0	20.1	7.7
SrO		· <b>_</b>		
ВаО				
Li <sub>2</sub> O				
Na <sub>2</sub> O	19.5	12.5	10.0	20.6
K 2 O	0.3	0.3	0.4	0.3
T - F e 2O 3	0, 63	0.64	0.64	0.63
TiOz	0.13	0.13	0.15	0.13
C e O 2	1.59	1.60	1.61	1.57
α [×10 <sup>-7</sup> /℃]	1 1 5	8 5	9 4	1 2 4
ρ [g/cm³]	2.60	2.48	2.66	2.57
α·E [MPa/℃]	0.86	0.59	0.76	0.84

## [0055]

実施例1~20は、請求項1の範囲内の組成のガラスであり、表1~5から明らかなように、いずれも請求項7の範囲内の平均線膨張係数を持ち、かつ請求項9の範囲内の密度である。中でも実施例1および5~20は請求項6の範囲の熱応力係数を持っており、特に強化性に優れている。また、実施例2~8および13~20は請求項8の範囲の平均線膨張係数を持ち、ガラス製造により適したガラスとなっている。実施例7~20は、より好ましい範囲である請求項2の範囲内の組成のガラスである。

# [0056]

実施例1~10および13~16は請求項3の範囲の着色成分を含み、3.5

 $\sim 5\,\mathrm{mm}$ のいずれかのガラス厚みにおいて、 $\mathrm{YA}$ が $70\,\mathrm{%}$ 以上、 $\mathrm{TG}$ が $55\,\mathrm{\%}$ 以下、 $\mathrm{Tu}$  vが $15\,\mathrm{\%}$ 以下の光学特性を有するガラスである。また、実施例 $1\,\mathrm{\sim}\,8$ , $15\,\mathrm{b}$ よび $16\,\mathrm{t}$ 請求項 $4\,\mathrm{c}$ で示された好ましい範囲の $\mathrm{Ce}\,\mathrm{O}_2$ を含むガラスである。

[0057]

実施例11,12および17~20は請求項5の範囲の着色成分を含み、1.8~4.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、YAが70%以上、TGが55%以下、Tuvが15%以下の光学特性を有するガラスである。

[0058]

比較例 1 は S i  $O_2$  および N a  $_2$  O が、比較例 2 および 3 は 7 N カリ土類酸化物 および N a  $_2$  O が それぞれ本発明の範囲外の ガラスである。比較例 1 および 4 は  $\alpha$  が高すぎるため、ガラス製造には適さない。また、比較例 2 は  $\alpha$  ・ E の値が小さく、十分な表面圧縮応力を得ることができない。比較例 3 は密度  $\rho$  が高すぎるため、ガラス溶融窯の素地替えを行うときには不利である。

[0059]

## 【発明の効果】

以上、詳述したとおり、本発明の強化用ガラス組成物によれば、5mm以下、より好ましくは3.1mm以下の従来より薄い厚さの板ガラスを強化する際に、 実質的な強化プロセスの能力増強を要することなく、十分な表面圧縮応力値を持つことができるガラス組成物が提供される。また、このような優れた強化性に加え、高い紫外線吸収能と高い可視光透過率を合わせ持つガラス組成物が提供される。

# 【書類名】 要約書

# 【要約】

【課題】 強化性に優れ、かつ高い紫外線吸収能と高い可視光透過率を持つガラス組成物を提供する。

【解決手段】 重量%で表して、65%以上74%未満の $SiO_2$ 、 $0\sim5\%$ の  $B_2O_3$ 、 $0.1\sim2.5\%$ の $A1_2O_3$ 、0%以上2%未満のMgO、 $5\sim15\%$  のCaO、 $0\sim10\%$ のSrO、 $0\sim10\%$ のBaO、10%より多く15%以下のMgO+CaO+SrO+BaO、 $0\sim5\%$ の $Li_2O$ 、 $10\sim18\%$ の $Na_2O$ 、 $0\sim5\%$ の $K_2O$ 、 $10\sim20\%$ の $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 、 $0\sim0$ . 40%の $TiO_2$ からなることを特徴とする強化用ガラス組成物。

【選択図】 なし

# 認定・付加情報

特許出願の番号

特願2000-304017

受付番号

50001282627

書類名

特許願

担当官

第三担当上席

0092

作成日

平成12年10月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成12年10月 3日

# 出願人履歴情報

識別番号

[000004008]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

氏 名 日本板硝子株式会社

2. 変更年月日 2000年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

氏 名 日本板硝子株式会社